

JP63235435

Publication Title:

MANUFACTURE OF METALLIC TANTALUM

Abstract:

Abstract of JP63235435

PURPOSE:To obtain good-quality metallic Ta in high yield, by extracting Ta with a organic solvent from a hydrofluoric-acid solution containing Ta and Nb, back-extracting Ta into a water system, adding NH₃, etc., to the above water, dissolving the resulting precipitate with acid, bringing the above into contact with an organic solvent and then by bringing metallic Na into contact with the resulting Ta halide. **CONSTITUTION:**Hydrofluoric acid in which Ta, Nb, and metallic-impurity ions coexist or a mixed solution of hydrofluoric acid is brought into contact with an organic solvent A diluted with petroleum hydrocarbon, and Ta is selectively extracted. The organic solvent A is brought into contact with water, etc., so as to back-extract Ta into a water system and also to regenerate the organic solvent A. NH₃, etc., are added to the water into which Ta is back-extracted to form a precipitate. H₂SO₄, etc., are added to the precipitate for dissolution so as to regulate H⁺-ion concentration, and then an organic solvent B selected from an ester group, etc., is brought into contact with the above so as to extract Ta ions in the form of a metal-halide complex. The organic solvent B is regenerated by means of heating, evaporation, etc. The resulting Ta halide is brought into contact with a simple substance (alloy) of metallic Na, Mg, Ca, Zn, and Pb so as to manufacture metallic Ta. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-235435

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月30日

C 22 B 34/32
C 01 G 35/027619-4K
7202-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 金属タンタルの製造方法

⑯ 特 願 昭62-68091

⑰ 出 願 昭62(1987)3月24日

⑱ 発 明 者 渡 辺 彰 夫 兵庫県尼崎市南塚口町8-23-22
 ⑱ 発 明 者 南 條 道 夫 宮城県仙台市向山2-12-10
 ⑱ 発 明 者 西 村 山 治 京都府京都市伏見区深草南明町13-8
 ⑲ 出 願 人 株式会社 西村渡辺抽出研究所 東京都渋谷区円山町23の9
 ⑳ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

金属タンタルの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 主としてタンタルとニオブを含有し且つ1種または2種以上の金属不純物イオンが共存するフッ酸またはフッ酸と硫酸の混合液からの金属タンタルの製造方法において、

(a)前記フッ酸またはフッ酸と硫酸の混合液にケトンの群、中性りん酸エステルの群、アルキルアミンの群及びアミドの群より選択された1種または2種以上の有機溶媒であって、石油系炭化水素で希釈された有機溶媒(A)を接触させて前記フッ酸またはフッ酸と硫酸の混合液中のタンタルを優先的に抽出し、次に、有機溶媒(A)を水またはNH₃及びHFまたはK⁺及びHFを含有する水溶液と接触させることにより、有機溶媒(A)に抽出されたタンタルを前記水または水溶液側に逆抽出すると共に有機溶媒(A)を再生する第1工程；

(b)逆抽出されたタンタルイオンを含有する水溶

液にNH₃及びNH₄OHまたはKOH及びKFを添加し、タンタル、フッ素及びNH₄⁺またはタンタル、フッ素及びK⁺を含有する沈澱物を造る第2工程；

(c)第1工程で得られたタンタル含有抽出液あるいは第2工程で造られた沈澱物に、H₂SO₄、HCl、HI、HBr及びHFの群より選択された1種または2種以上の酸を添加し、沈澱物を溶解して溶液とし、H⁺イオン濃度を調節した後、エステルの群、エーテルの群、ケトンの群及びアルコールの群よりなる群から選択された1種または2種以上の有機溶媒(B)を接触させることにより、前記溶液中のタンタルイオンをハロゲン化金属錯体として有機溶媒(B)に抽出し、次に、有機溶媒(B)を常圧状態または減圧状態で加熱・蒸発あるいは加熱・蒸留することにより有機溶媒(B)を再生すると共にタンタルのハロゲン化物を製造する第3工程；及び

(d)第3工程で得られたタンタルのハロゲン化物を、金属Na、Mg、Ca、Zn及びPbの単体及び

／またはこれらを主体とする合金と接触させることにより金属タンタルを造る第4工程よりなることを特徴とする金属タンタルの製造方法。

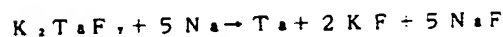
2. 第1工程で得られたタンタル含有逆抽出液あるいは第2工程で造られた沈澱物に、フッ酸及び／または硫酸を添加し、沈澱物を溶解し且つ H^+ イオンの濃度を調節した後、第1工程及び第2工程の操作を1回以上反復して得られるタンタルのハロゲン化物の純度を向上させる特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 第3工程で得られたタンタルのハロゲン化錯体を抽出・含有している有機溶媒(B)を乾燥剤と接触させることにより物理的に含有している水及び抽出・含有している H_2O を除去・乾燥する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

4. Nbイオンまたは1種または2種以上の金属不純物イオンの濃度に依存して、タンタルを抽出した有機溶媒(A)を、水または NH_3 とHFを含有する水溶液と接触させて、有機溶媒(A)中に共抽出された1種または2種以上の金属不純物イ

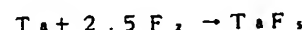
いる有機溶媒を接触させることにより K_2TaF_7 の結晶を造り、この K_2TaF_7 を熔融塩電解槽にて還元し、金属タンタルを得る方法がある。

また、 K_2TaF_7 の結晶を次式に示すように金属Na、Mgと接触させて金属タンタルを得る方法も採用されている。



これらの方法では、還元にかかるという欠点があった。また、熔融塩電解法では、微細な金属タンタルが得られず、タンタルコンデンサー用に使用できる性状のものを造ることができないという欠点があった。

また、タンタルのハロゲン化物を造る方法としては、一旦金属タンタルを造り、次に、ハロゲンガスと接触させることにより、次式のようにタンタルのフッ化物や塩化物を得ることが広く採用されている。



このような従来法では、まず金属を造り、再び

オンを選択的に有機相より水相に移行させ、次に、逆抽出を行なう特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

5. Nbイオンまたは1種または2種以上の金属不純物イオンの濃度に依存して、タンタルを抽出した有機溶媒(B)を、水または NH_3 とHFを含有する水溶液と接触させて、有機溶媒(B)中に共抽出された1種または2種以上の金属不純物イオンを選択的に有機相より水相に移行させ、次に、加熱・蒸発または加熱・蒸留を行なう特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は金属タンタルの製造方法に関する。

〔従来の技術・問題点〕

従来、金属タンタルを造る方法としては、ニオブと共存することが多く、溶媒抽出技術によってFe、Mn、Ti、Sn、Sb、W、Si及び／またはAl等の不純物とニオブを分離し、KOH及びKClを含む水溶液とタンタルイオンを抽出して

これをハロゲンガスと反応させてハロゲン化物を造るものであり、高価なタンタル金属を出発原料とするために、コストが高み、しかも、収率が低いという欠点があった。また、純度を向上させるために、エレクトロンビームを採用しなければならない等、エネルギー多消費型の製造方法であった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の金属タンタルの製造方法はタンタルのハロゲン化物を原料として製造するものであり、高価な金属タンタルを出発原料としてタンタルのハロゲン化物を造る、これまでの方法とは異なるものであり、一般に天然に存在する鉱物資源例えばタンタライト、コロンバイト、ストルベライト、パイロクロア、及び錫スラグ、 $Ta-Nb-Fe$ 合金等のタンタル含有原料からあるいは産業廃棄物例えばタンタルコンデンサーのスクラップ及び超硬ロール、ノックアップ等から一挙に高純度のタンタルハロゲン化物を造り、これを原料として金属タンタルを造る方法に関するもので、従来法のように、

溶媒抽出技術を利用して不純物を分離して生成した K_2TiF_6 の結晶を造る工程、次に、これを金属 Nb を用いて金属タンタルを造る工程及び製造された金属タンタルを原料として高温下でハロゲンガスと反応させてタンタルのハロゲン化物を造る工程からなるように工程が長くなるという欠点や収率が低下するという欠点を克服するものである。

従って、本発明は主としてタンタルとニオブを含有し且つ1種または2種以上の金属不純物イオンが共存するフッ酸またはフッ酸と硫酸の混合液からの金属タンタルの製造方法において、

(a)前記フッ酸またはフッ酸と硫酸の混合液にケトンの群、中性りん酸エステルの群、アルキルアミンの群及びアミドの群より選択された1種または2種以上の有機溶媒であって、石油系炭化水素で希釈された有機溶媒(A)を接触させて前記フッ酸またはフッ酸と硫酸の混合液中のタンタルを優先的に抽出し、次に、有機溶媒(A)を水または NH_3 及び HF または K^+ 及び HF を含有する水溶

液と接触させることにより、有機溶媒(A)に抽出されたタンタルを前記水または水溶液側に逆抽出すると共に有機溶媒(A)を再生する第1工程；

(b)逆抽出されたタンタルイオンを含有する水溶液に NH_3 及び NH_4OH または KOH 及び KF を添加し、タンタル、フッ素及び NH_4^+ またはタンタル、フッ素及び K^+ を含有する沈澱物を造る第2工程；

(c)第1工程で得られたタンタル含有抽出液あるいは第2工程で造られた沈澱物に、 H_2SO_4 、 HCl 、 HI 、 HBr 及び HF の群より選択された1種または2種以上の酸を添加し、沈澱物を溶解して溶液とし、 H^+ イオン濃度を調節した後、エステルの群、エーテルの群、ケトンの群及びアルコールの群よりなる群から選択された1種または2種以上の有機溶媒(B)を接触させることにより、前記溶液中のタンタルイオンをハロゲン化金属錯体として有機溶媒(B)に抽出し、次に、有機溶媒(B)を常圧状態または減圧状態で加熱・蒸発あるいは加熱・蒸留することにより有機溶媒(B)を再

生すると共にタンタルのハロゲン化物を製造する第3工程；及び

(d)第3工程で得られたタンタルのハロゲン化物を、金属 Na 、 Mg 、 Ca 、 Zn 及び Pb の単体及び／またはこれらを主体とする合金と接触させることにより金属タンタルを造る第4工程よりなることを特徴とする金属タンタルの製造方法を提供するにある。

〔作用〕

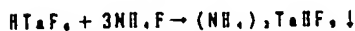
タンタライト、コロンバイト、ストルベライト、パイロクロア、錫スラグ、 $TiNbFe$ 合金等のタンタル含有原料あるいはタンタルコンデンサーのスクラップ及び超硬ロールのスクラップより W を除去回収したタンタルを含有する産業廃棄物等の固形物を HF 及び $HF + H_2SO_4$ の混酸で溶解して得られた主としてタンタルとニオブを含有し且つ1種または2種以上の金属不純物イオン(例えば Fe 、 Mn 、 Ti 、 Sn 、 Sb 、 W 、 Ni 、 Co 、 Cu 、 K 、 Na 、 NH_4^+ 、 Zn 、 Mo 、 Si 、 Al 、 Ca 、 V 、 Li 、 Th 等)が共存しているフッ酸またはフッ酸

と硫酸の混合液を、ケトンの群、中性りん酸エステルの群、アルキルアミンの群及びアミドの群よりの選択された有機溶媒であって、石油系炭化水素で希釈された有機溶媒(A)と接触させて前記フッ酸またはフッ酸と硫酸の混合液中のタンタルを優先的に抽出し、他の金属イオンと分離する。次に、有機溶媒(A)に抽出された Nb 及び他の金属不純物の濃度が許容できない場合には、有機溶媒(A)を水または NH_3 と HF を含有する水溶液と接触させて、有機溶媒(A)中に共抽出された Nb 及び他の金属不純物等のタンタルイオンより抽出分配比の小さい金属イオンを選択的に有機相より水相に移行させる。次に、有機溶媒(A)を水または NH_3 及び HF または K^+ 及び HF を含有する水溶液と接触させることにより有機溶媒(A)に含有されるタンタルを水溶液側に逆抽出すると共に有機溶媒(A)を再生する。以上の工程より本発明の第1工程はなる。

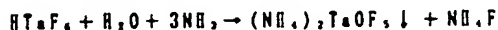
本発明の第2工程は逆抽出されたタンタルイオンを含有する水溶液に NH_3 及び NH_4OH または

KOH及びKFを添加し、次にF⁻イオンとNH₄⁺イオンまたはF⁻イオンとK⁺イオンを含有する沈澱物を造ることとなる：

pHの低い領域での反応



pHの高い領域での反応



本発明方法の第3工程は第2工程で造られた上記にその一例を示す沈澱物あるいは第1工程で得られたタンタルイオンを含有する逆抽出液に

H₂SO₄、HCl及びHFの群より選択された1種または2種以上の酸を加え、沈澱物を溶解して溶液とし、H⁺イオン濃度を調節した後、エステルの群、エーテルの群、ケトンの群及びアルコールの群よりなる群から選択された1種または2種以上の有機溶媒(B)を接触させることにより、該溶媒中のタンタルイオンをハロゲン化金属錯体として有機溶媒(B)に抽出し、次に、有機溶媒(B)を常圧状態または減圧状態で加熱・蒸発あるいは加熱・蒸留することにより有機溶媒(B)を再生す

を次式に示すように優先的に抽出する。



抽出分配比はTa>Nbであり、その他の金属イオンは更に抽出分配比が小さく、Nbの抽出分配比に比較して10⁻²である。

Nbの抽出分配比はH₂SO₄濃度が高くなるに従ってTaの抽出分配比に近似してくるので、Taの抽出に際してH₂SO₄濃度の調節が重要である。

次に、Taを抽出・含有している有機溶媒(A)を水またはNH₃とHFを含有している水溶液と接触させることにより、有機溶媒に共抽出されているNb及び他の金属不純物の微量の金属イオンを選択的に有機相より水相に移行させることができる。これは有機溶媒(A)中のNb及び他の金属不純物の濃度が許容できない場合に行なう必要がある工程であるが、上述のような原料を使用する場合には通常行なう必要がある。

Taとは異なり、Nb及び他の上述のような金属不純物はH₂SO₄濃度によって大きく抽出分配比が変化する性質を利用して、有機相の共抽出物質

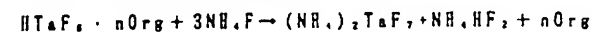
と共にタンタルのハロゲン化物を造ることとなる。ここでタンタルイオンを有機溶媒(B)に抽出した時に、有機溶媒(B)中のNb及び他の金属不純物の濃度が許容できないものである場合には、上述の有機溶媒(A)と同様の操作によりNb及び他の金属不純物を水相に移行させる工程を適宜組み込むことができる。

本発明の第4工程は、第3工程で得られたタンタルのハロゲン化物を、金属Na、Mg、Ca、Zn及びPbの単体及び／またはこれらを主体とする合金と接触させることにより金属タンタルを製造するものである。

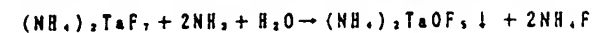
タンタルとニオブを含有し且つ1種または2種以上の上述したような金属不純物イオンが共存するHFまたはHF+H₂SO₄の混合液を、ケトンの群、中性りん酸エステルの群、アルキルアミンの群及びアミドの群より選択された1種または2種以上の有機溶媒であって、石油系炭化水素で希釈された有機溶媒(A)と接触させると、有機溶媒(A)は前記HFまたは混合液中のタンタルイオン

を除いた後に、有機溶媒(A)を再び水またはNH₃とHFまたはK⁺及びHFを含有する水溶液と接触させることによりタンタルイオンを水相に逆抽出する。

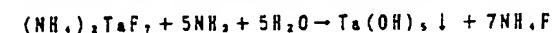
共抽出物の洗浄操作とTaイオンの逆抽出操作は用いる水溶液は同一であっても、接触させる時の流量比率あるいはNH₃の混入比率を高めることによって水相側の遊離HF濃度が変化し、その結果、タンタルの抽出分配比が大きく変化することを利用するものである。



水相に逆抽出されたタンタルイオンはNH₃を添加することにより、次式に示すように水酸化物に近いNH₄⁺とF⁻を含有する沈澱物を生ずる。

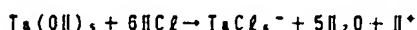


NH₃を添加する前に、大量の水を加え、水溶液中のHF濃度を希薄にすれば、タンタルイオンを水酸化物として沈澱させることができる。

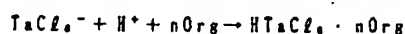


次に、タンタル逆抽出液及びタンタル含有沈澱

Best Available Copy
物に、HF、HCl、H₂SO₄及びHClの中から選択される1種または2種以上の酸を加えて沈澱物を溶解し且つH⁺イオン濃度を調節する。
 $(\text{NH}_4)_2\text{TaF}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{TaF}_6^- + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{HF} + \text{H}^+$
 $(\text{NH}_4)_2\text{TaOF}_5 + \text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{TaF}_6^- + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$



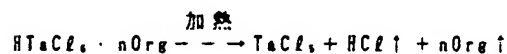
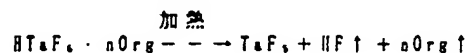
高濃度のタンタルハロゲン化錯イオンを含有する水溶液に、エステルの群、エーテルの群、ケトンの群及びアルコールの群よりなる群より選択された1種または2種以上の有機溶媒(B)を接触させることにより次式に示すようにタンタルをハロゲン化金属錯体として抽出することができる。



式中、Orgとは含酸素有機溶媒を示し、エステル、エーテル、ケトン及びアルコールの各群から選択されるものである。

次に、必要であれば、有機溶媒(B)を洗浄し、次に、タンタルのハロゲン化金属錯体を抽出・含

有する有機溶媒(B)を常圧状態あるいは減圧状態で、加熱・蒸発または加熱・蒸留することにより次式に示すように有機溶媒(B)を回収すると共にタンタルのハロゲン化物を造ることができる。

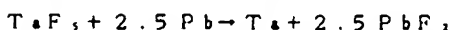
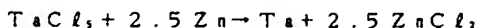
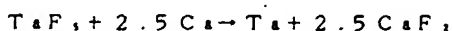
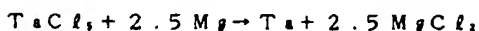
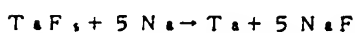


また、加熱・蒸発あるいは加熱・蒸留を行なう前に、必要に応じて、物理的に混入している水、抽出されているH₂Oを乾燥・除去することによりTaF₅及びTaCl₅に含有される酸素量を極めて微量に低下させることができる。

加熱・蒸発及び加熱・蒸留の温度によって、含酸素有機溶媒(B)の酸化を防止し且つ生成するハロゲン化物の酸化を防止する目的のために、装置内を不活性ガスで充填させることができる。

上述のようにして製造されたタンタルのハロゲン化物を次式に示すように金属Na、Mg、Ca、Zn及びPbよりなる群から選択された単体及び／またはこれらを主体とする合金と接触させること

により金属タンタルを製造することができる。



還元剤として用いられる上述の金属の単体または合金は気体状、液体状及び赤熱状態として使用することができ、また、タンタルのハロゲン化物も気体状、液体状として反応に供される。

還元反応は250℃以上の温度で生じ、酸化物の生成を抑制するために、Ar等の不活性ガス雰囲気中で行なわれる。また、不活性ガスに還元ガスを混合して使用することができる。

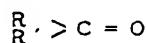
本発明で出発原料となるタンタルとNb、Fe、Mn、Ti、Sn、Sb、W、Ni、Co、Cu、K、Na、NH₄、Zn、Mo、Si、Al、Ca、V、Li、Th等の1種または2種以上の金属不純物イオンが共存する水溶液は次のようにして造られる。

一般に、タンライト、コロンバイト、ストルベ

ライト、バイロクロア、錫スラグ及びTaNbFe合金のようなタンタル含有原料あるいはタンタルコンデンサーのスクラップ、不良品等の電子材料廃棄物を、フッ酸単独及びフッ酸と硫酸あるいはフッ酸と硝酸の如き混酸により溶解することにより造ることができる。

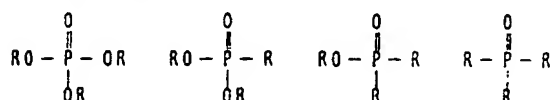
本発明で使用される有機溶媒(A)は次の群より選択される。

①ケトンの群：



(式中、R及びR'はアルキル基またはアリール基を示し、炭素原子数が3～18個のものが使用される)で表されるケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルプロピルケトン及びその類似ケトン。

②中性りん酸エステル：



(式中、Rは炭素原子数4～18個のアルキル基

Best Available Copy

を表す)。

③ アルキルアミンの群:

$RNH-$ 、 R_2NH- 及び R_3NH- (式中、 R はアルキル基を表し、炭素原子数が4~24個のものが使用される)で表される第1級~第3級アミン。

④ アミドの群:



(式中、 R はアルキル基を示し、炭素原子数が4~25個のものが使用される)。

本発明方法に使用される有機溶媒(A)の希釈剤は石油系炭化水素であり、芳香族質のものも、脂肪族質のものも使用することができる。勿論、これらの混合物を使用することもできる。有機溶媒(A)すなわち抽出剤は上述の各群から選択され、1種の場合も、2種以上を併用する場合もあるが、これらの混合比は対象とする水溶液の性状や不純物の種類とそれらの共存する割合によって決定することができる。

脂肪族単一エーテル、脂肪族混成エーテル、脂肪族不飽和エーテル及び芳香族エーテルの中より選択することができ、ジイソアミルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジクロールエチルエーテル及びこれらと類似する形態のエーテルを含むものである。

⑤ アルコールの群:

炭素原子数4~22個の各種(ノルマル、第2、第3)アルコールを使用することができる。

本発明で使用される副生ハロゲン化アンモニウムの固形物を洗浄するための溶剤としては以下のものを挙げることができる。

① 石油系炭化水素系では、石油エーテル、石油ベンゼン、ヘキソン等の沸点が100℃以下で、表面張力が20℃で30ダイン/cm以下のものが含まれる。

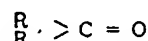
② 芳香族炭化水素系では、ベンゼン等が使用される。

本発明で使用される乾燥剤とは有機溶媒(B)に物理的に混入している水及びタンタルのハロゲン

抽出剤濃度も同様で、一般に2~100%(容積比)に調節して使用することができる。

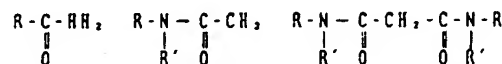
本発明で使用される有機溶媒(B)は次の群より選択される。

① ケトンの群:



(式中、 R 及び R' はアルキル基またはアリール基を示し、炭素原子数が2~18個のものが使用される)で表されるケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルプロピルケトン、メチルシクロヘキサノン及びその類似ケトン。

② アミドの群:



(式中、 R はアルキル基を示し、炭素原子数が2~18個のものが使用される)。

③ エステルの群:

りん酸エステル及び酢酸エステルから選択することができる。

④ エーテルの群:

化錯体と共に抽出された H_2O を除去し、乾燥するために使用するもので、無水芒硝、無水塩化カルシウム、無水硫酸マグネシウム、無水塩化マグネシウム、無水塩化カリウム、付活アルミナ、過塩素酸マグネシウム、五酸化りん、無水炭酸カリウム、酸化バリウム及び合成ゼオライト等のモレキュラーシーブを使用することができる。

本発明の任意工程である乾燥工程は有機溶媒(B)中に物理的に混入している水及びタンタルのハロゲン化錯体と共に抽出された H_2O を除去して最終生成物であるタンタルのハロゲン化物中の酸素含量を最低量まで減少させるための工程である。しかし、ある程度の有機溶媒(B)中に存在する水は常圧状態あるいは減圧状態での加熱・蒸発あるいは加熱・蒸留工程で除去することもできる。なお、この乾燥工程は有機溶媒(B)を上述のような物質と接触させるものであるために、水を除去する代わりに若干の不純物が有機溶媒(B)中に混入する場合もあり、最終生成物であるタンタルのハロゲン化物において、所望とされる酸素含有量

並びに不純物含有量等により必要に応じて行なうことができる。

本発明で使用する不活性ガスとは N_2 ガスまたは Ar ガスであり、有機溶媒(B)を加熱・蒸発あるいは加熱蒸留する際に有機溶媒(B)の酸化を防止したり、生成したタンタルのハロゲン化物が変質しないように用いることができる。

更に、タンタルのハロゲン化物を $250^{\circ}C$ 以上の高温で金属 Na 、 Mg 、 Ca 、 Zn 及び Pb の単体及び/またはこれらを主体とする合金と接触させて金属タンタルを造る際にも、装置内の大気を追い出す目的及び気体状の還元剤あるいは気体状のタンタルのハロゲン化物を反応装置に導くためにも Ar ガスを使用することができる。

還元装置内に大気が侵入することを防止するために、 Ar ガスを単独でまたは Ar ガスと水素ガスの混合気体を導入することもできる。

以下、本発明方法を添付図に基づき説明するが、本発明はこれらに限定されるものではないことを理解されたい。

移行せしめると共に有機溶媒を再生して再度タンタルの抽出工程(A)へ循環する。本発明方法の第1工程は以上の工程よりなる。

本発明方法の第2工程は水相中に移行せしめたタンタルを中和・過剰工程(D)に導き、 NH_3 ガス及び NH_4OH または KOH 及び KF (ハ)を添加することによってタンタルと NH_4^+ 及び HF を含有する沈殿物が得られる。

次に、第1工程で得られたタンタルのフッ化物錯体を含有する逆抽出液及び第2工程で得られた NH_3 と HF を含有するタンタルの沈殿物を溶解し、 H^+ イオン濃度を調節する溶解・ H^+ イオン濃度調節工程(E)において、 H_2SO_4 、 HBr 、 HI 、 HCl 及び HF の中から選択された1種または2種以上の酸(ニ)を加えた後、タンタルのハロゲン化錯体を抽出する抽出工程(F)において、エーテルの群、ケトンの群、アミドの群、エステルの群及びアルコールの群からなる各群から選択された1種または2種以上の抽出剤からなる有機溶媒(B)と接触させることにより、該溶液中のタ

第1図のフローシートは本発明操作の基本型を示す図であり、主として Ta と Nb を含み、1種または2種以上の金属不純物イオンを含有しているフッ酸単独またはフッ酸と硫酸との混合物をタンタルの抽出工程(A)に導き、有機溶媒(A)と接触させることにより上述のフッ酸または混合液中のタンタルをフッ化物錯体として抽出する。

タンタルを抽出・含有する有機溶媒(A)中には、 Nb と1種または2種以上の金属不純物例えば Fe 、 Mn 、 Ti 、 Sn 、 Sb 、 W 、 Ni 、 Co 、 Cu 、 K 、 Na 、 NH_4 、 Zn 、 Mo 、 Si 、 Al 、 Ca 、 V 、 Li 、 Tb 等の金属イオンも微量抽出され、これらの抽出量が許容できない場合には、これら金属不純物を選択的に洗浄する洗浄工程(B)へ導き、水または NH_3 と HF の混合液(イ)と接触させることにより有機相より水相に不純物金属イオンを移行せしめた後、該有機溶媒をタンタルの逆抽出工程(C)に導き、水または NH_3 及び HF または K^+ 及び KF を含有する水溶液(ロ)と接触させることにより有機相よりタンタルのフッ化物錯体を水相に

タンタルのハロゲン化錯体が有機溶媒(B)に抽出・含有される。

次に、有機溶媒を加熱・蒸発または加熱・蒸留工程(G)に導き、必要により N_2 、 Ar ガス(ホ)等を導入した常圧状態あるいは減圧状態で加熱・蒸発または加熱・蒸留することにより、有機溶媒(B)を再生すると共にタンタルの塩化物錯体及びタンタルのフッ化物錯体等のタンタルのハロゲン化物(H)を製造することができる。以上の工程より、本発明方法の第3工程がなる。

本発明の第3工程で製造されたタンタルのハロゲン化物(H)を原料として金属タンタルを製造するのが本発明の第4工程である。

タンタルのハロゲン化物(H)を還元反応工程(K)において、必要により不活性ガス(ト)の存在下で金属 Na 、 Mg 、 Ca 、 Zn 及び Pb の単体またはこれらを主体とする合金である還元剤(ヘ)と接触させることにより金属タンタル(L)が製造される。

第2図のフローシートは金属タンタルを造る方

法としては第1 **Best Available Copy** であるが、第3工程において、タンタルのハロゲン化錯体を抽出する抽出工程(F)を出たタンタルを抽出・含有している有機溶媒(B)を乾燥剤(チ)と接触させることよる乾燥工程(J)が組み込まれたものである。

[実施例]

以下に実施例を挙げ、本発明を更に説明する。

実施例1

T含有液調製例

以下の試験に使用するT含有液はタンタライトとコロナイトを混合してHFとH₂SO₄の混酸で溶解することによって得られたものである。得られたT含有液の組成を以下の第1表に記載する。

第1表 (単位g/l)

Ta ₂ O ₅	49.6
Nb ₂ O ₅	80.1
Fe	8.4
Mn	6.1
Ti	1.8
Sn	0.6
Sb	0.1
W	0.04
Si	4.1
Al	1.1
H ₂ SO ₄	152.0
HF	120.8

上述のT含有液を使用し、抽出条件O/A = 1/1、振とう時間5分間の同一条件を使用して第2表に示す4種類の抽出剤を用いた場合の抽出分配比を求めた。得られた結果を以下の第2表に記載する。

第2表

抽出剤の種類	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe	Mn	Ti	Sn	Sb	W	Si	Al
70%TBP+ケロシン	2.4	0.2	0.002	0.001	0.004	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
30%TOPD+シエルクローリン	3.4	0.4	0.003	0.001	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
30%アセトアミド+ケロシン	3.2	0.4	0.002	0.002	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
100%シクロヘキサノン	2.8	0.1	0.004	0.002	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

抽出分配比(D_{MB})は次式によって算出される。

$$D_{MB} = \frac{\text{有機相に抽出された金属量 (g/l)}}{\text{水相に残留している金属量 (g/l)}}$$

なお、H₂SO₄濃度が低下するに従い、Nb₂O₅の抽出分配比は低下する。また、Ta₂O₅濃度が低下すると、Nb₂O₅の抽出分配比が大きくなる。

不純物金属の洗浄試験

第2表に記載するように抽出された金属を含有する有機溶媒を水または0.3モル/lNH₄F含有液と接触させてNb₂O₅を選択的に除去する洗浄試験を行なった。その結果を第3表に示す。

第 3 表

抽出剤の種類	洗浄前の有機相			水			0.3t _g /2NH ₄ F		
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe	Mn	Nb ₂ O ₅	Fe	Mn	Nb ₂ O ₅	Fe
70%TBP+キシロリン	48.2	15.3	0.5	0.2	0.6	<0.01	<0.01	0.2	<0.001
30%TOPO+ジエタール-β	50.1	7.8	0.4	0.1	0.8	<0.01	<0.01	0.08	<0.001
30%TBP+ジエタール-β	48.7	7.9	0.5	0.1	0.8	<0.01	<0.01	0.08	<0.001
100%ジエタール-β	52.4	11.3	0.4	0.1	0.4	<0.01	<0.01	0.1	<0.001

第 5 表 (単位:重量%)

Ta ₂ O ₅	72.4
Nb ₂ O ₅	0.02
Fe	<0.001
Mn	<0.001
Ti	<0.001
Sn	<0.001
W	<0.001
Si	<0.001
Al	<0.001
NH ₃	5.6
HF	12.6

次に、Taの逆抽出液にH₂SO₄を添加し、Ta沈澱物にHClとH₂SO₄を添加することにより第6表に記載する組成をもつ溶液を調製し、第3工程のタングスタムの塩化物及びフッ化物製造試験用原料とした。

第 6 表 (g/l)

	フッ化物	塩化物
Ta ₂ O ₅	120.1	149.7
Nb ₂ O ₅	0.08	0.04
NH ₃ *	52.0	19.2
HF	101.4	10.1
H ₂ SO ₄	91.7	110.4
HCl	—	214.0

有機溶媒(B)によるTa抽出試験

実装置では、洗浄操作を向流多段接触させるので、抽出分配比の小さいNb₂O₅、Fe、Mn、Ti等の不純物は水相に移り、有機相にはTa₂O₅のみが残留する。

Ta逆抽出試験及び中和沈澱試験

次に、2.0モル/l NH₄F水溶液を上記有機相と接触させることにより有機相のTa₂O₅を逆抽出させる試験を行なった。その結果を第4表に記載する。

第 4 表 (g/l)

	70%TBP +キシロリン	30%TOPO +ジエタール-β	30%TBP+ミ ト+キシロリン	100%ジ エタール-β
有機相	0.8	0.4	0.7	0.2
水相	84.7	70.3	70.1	74.2

逆抽出終了液を10%NH₃含有水溶液で中和し、得られた沈澱物を乾燥し、分析し、得られた結果を以下の第5表に示す。なお、第5表の分析結果が希望する製品純度を満足しない場合には、再溶解して第2表及び第3表の操作を1回以上反復することによりTaの純度を向上させることができる。

抽出には、100%ジブチルエーテルと100%メチルイソブチルケトンを使用し、O/A=1/5、振とう時間5分間の条件を使用した。抽出結果を第7表に示す。

第 7 表 (g/l)

使用した有機溶媒:メチルイソブチルケトン

	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	HF	HCl	H ₂ SO ₄
有機相	84	<0.001	43.5	<0.1	<0.1
水相	103	0.08	92.3	—	91.7

使用した有機溶媒:ジブチルエーテル

	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	HF	HCl	H ₂ SO ₄
有機相	80.7	<0.001	1.8	57.8	<0.1
水相	137.6	0.004	9.8	158.2	110.4

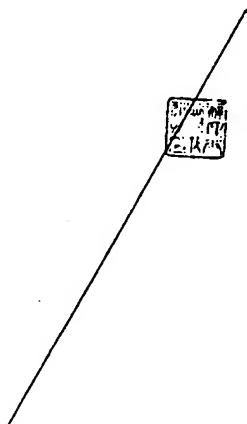
Fe、Mn、Ti、Sn、Sb、W、Si、Al、Ni及びZnイオンの抽出量はいずれも0.001g/l以下であった。万一、これらの不純物の抽出量が多い場合には、洗浄工程が必要となる。

上述の抽出試験では、Ta以外の不純物金属イオン濃度がいずれも0.001g/l以下の微量であったが、不手際からTaイオン以外の不純物イ

オンが抽出されてしまった場合には、第1工程の洗浄工程(B)と同様に水及び NH_4^+ と HF の含有液と接触させることにより選択的に Ta 以外の不純物金属イオンを水相に移行せしめて、有機溶媒中には Ta イオンのみを残留させる操作を行なうことが必要となる。

加熱・蒸発または加熱・蒸留試験

実験器内に Ar ガスを入れて大気を追い出してから加熱・蒸発あるいは加熱・蒸留試験を行なった。得られた結果を第8表に示す。



第 8 表

種別	試料 (mg)	温度 (°C)	ボトム		No.1コンデンサー		No.2コンデンサー		圧力 (torr)
			量(g)	残留物	量(mg)	主たる物質	量(mg)	主たる物質	
1	200	80	21	TaF_5	170	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	30	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}/\text{HF}$	10
2	200	65	19.6	TaCl_5	190	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$	10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}/\text{HCl}$	1

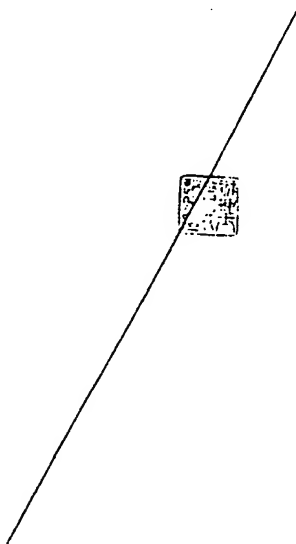
種別1は HTaF_5 固体で抽出しているメチルイソブチルケトン。

種別2は HTaCl_5 固体で抽出しているジブチルエーテル。

No.1コンデンサーの温度=30°C、No.2コンデンサーの温度=-80°C。

還元試験

上述のようにして造られたタンタルのハロゲン化物を使用して還元試験を行なった。得られた結果を第9表に記載する。



第 9 表

還元剤	試料		還元金属量 (g)	生成金属量 (g)	反応		備考
	量(g)	成分			状態	温度	
Mg	100	TaF_5	500	58.6	気体/液体	750°C	Ar 雰囲気
Zn	100	TaCl_5	800	48.1	気体/液体	650°C	Ar 雰囲気

〔発明の効果〕

本発明方法により金属タンタルを製造すれば、従来法に比較して工程が簡素化され、原料の制限もなくなり、省エネルギーな製造方法で、良品質な金属タンタルを造ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明操作の基本型を示すフローシートであり、第2図は第1図に記載する基本型の操作に乾燥工程を加えた操作を示すフローシートである。

図中：

- A…抽出工程；
- B…洗浄工程；
- C…逆抽出工程；
- D…中和・過飽工程；
- E…溶解・H⁺イオン濃度調節工程；
- F…抽出工程；
- G…加熱・蒸発または加熱・蒸留工程；
- H…タンタルのハロゲン化物；
- J…乾燥工程；

K…還元反応工程；

L…金属タンタル；

(イ)水またはNH₃とHFの混合液；

(ロ)水またはNH₃及びHFまたはK⁺及びKFを含有する水溶液；

(ハ)NH₃ガス及びNH₃・OHまたはKOH及びHF；

(ニ)H₂SO₄、HBr、HI、HCl及びHFの中から選択された1種または2種以上の酸；

(ホ)N₂、Arガス；

(ヘ)還元剤；

(ト)不活性ガス；

(チ)乾燥剤。

特許出願人 株式会社西村渡辺抽出研究所

代理人 曾我道照



第1図

